

각뚜기 발효중 순간 가열과 염첨가가 pH변화에 미치는 영향

윤정원 · 김종근* · 이정근 · 김우정

세종대학교 식품공학과, *세종대학교 가정학과

초록 : 각뚜기 절임중 절임액의 소금농도에 따른 침투된 무우에 소금농도 변화와 발효과정중 pH와 총산도 변화를 측정하고, 절임액에 KCl, MgCl₂, CaCl₂의 첨가와 발효과정중 Na₂HPO₄, Na₃PO₄, Ca EDTA, NaNO₂, Sod. citrate 등 세 가지 혼합물을 만들어 첨가하였을 때 발효에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 절임 각뚜기 무우를 발효전 microwave로 1~3분 가열하여 발효속도를 비교하였다. 그 결과 각뚜기의 절임시 절임액의 소금농도에 따른 소금의 침투속도는 절임시간(log t)과 침투된 소금 양의 직선관계로 표시할 수 있었으며, 절임 소금물에 0.05 M의 KCl의 첨가는 각뚜기 발효를 약간 억제시키는 효과가 있었음을 알 수 있었다. Microwave 열처리 1 또는 2분 처리하였을 때 발효가 촉진됨을 보였으나 3분 가열한 것은 발효를 약간 억제시켜 주었다. 또한 발효과정중(약 pH 4.4) 무기 또는 유기산염의 혼합물을 0.001 M~0.01 M의 낮은 농도로 첨가하였을 때 발효억제효과가 뚜렷하였으며, 세 가지 혼합물중 Na₂HPO₄, Na₃PO₄, NaNO₂, Ca EDTA, Sod. citrate를 혼합한 것이 대조구에 비하여 첨가 후 pH 4.0에 도달하는 시간이 6배 이상 연장되어 가장 높은 발효억제효과를 보였다(1991년 6월 12일 접수, 1991년 8월 20일 수리).

김치류의 일종인 각뚜기는 무우에 각종 양념을 넣어서 발효시킨 것으로 무우에 함유되어 있는 당류가 젖산균에 의해서 발효되면서 젖산 등 유기산이 생성되어 신선한 맛을 주는 한국고유의 전통 채소 발효식품이다. 김치류는 일반적으로 섭취하기에 적절한 좁은 범위의 pH나 산도를 갖고 있으며 발효기간이 지나치게 되면 과도한 산의 생성으로 섭취하기에 어렵게 된다. 그러므로 김치류를 공업적으로 제조하여 장기간 유통코저 할 때에는 먼저 과숙현상의 억제방법이 개발되어야 한다고 믿어진다.

현재까지 발표된 각뚜기나 동치미 등 무우 김치에 대한 연구로는 지¹⁾의 동치미 발효중 비휘발성 유기산의 변화와 정 등²⁾의 무우김치의 숙성중에 일어나는 텍스처 및 식이섬유의 변화가 보고된 바 있으며, 각뚜기의 가공방법과 저장성³⁾ 그리고 감압과 polyethylene 포장에 각뚜기의 숙성에 미치는 영향⁴⁾이 발표된 바 있다. 또한 육 등⁵⁾은 예비열처리와 CaCl₂ 첨가가 무우 김치의 조직에 미치는 영향을 조사한 연구에서 예비열처리를 하였을 때 무우의 경도가 높아졌고 담금시 CaCl₂의 첨가는 열처리에 상승효과를 준다고 하였으며 김 등⁶⁾도 오이에 대한 실험에서 유사한 결과를 보고하였다. 최 등⁷⁾은 오이에 microwave로 짧은시간 열처리를 한 결과 발효는

촉진되었으나 경도 유지에는 유익하다고 하였다.

이와 같이 현재까지 발표된 연구에서 각뚜기의 저장성 연장을 위한 microwave의 열처리 및 무기염 또는 유기산염의 첨가에 대한 연구는 조사된 바 없다.

본 연구에서는 각뚜기 무우의 절임시 침투된 소금농도의 변화와 발효과정중 microwave 열처리 및 여러가지 무기 또는 유기산염을 첨가하였을 때 pH와 산도의 변화에 어떤 영향을 주는지 조사하였다.

재료 및 방법

재료

각뚜기의 제조를 위한 무우는 1987년 가을에 수확된 길이 20 cm, 지름 10 cm 정도 크기의 신선한 각뚜기 담금용 무우를 시장에서 구입하여 사용하였으며 무기염과 유기산염들은 1급시약을, 소금은 99% 정제염을 사용하였다.

각뚜기의 제조

절임액의 농도를 결정하기 위하여 각뚜기 제조과정을 무우의 절임과 발효로 나누고 깨끗이 씻은 무우의 껍질을

0.3~0.5 cm의 두께로 썬 다음 2×2×2 cm의 크기로 절단하여 5, 10, 15%의 소금물에 무우와 소금물의 비율이 1.5 : 1(w/v)되게 1l 비이커에 담근뒤 25℃에서 120분간 절였다. 깍뚜기의 발효는 절단한 무우를 15% 소금물에 담그어 상온에서 40분간 절인 다음 무우 표면에 묻어 있는 소금을 2번 수세하였다. 양념의 첨가는 절인 무우 100g당 마늘 2g, 생강 1g의 비율로 넣었고 이를 잘 버무린 다음 1kg씩 polyethylene bag에 넣어 밀봉한 후 25℃의 항온기에서 발효시켰다. 깍뚜기의 제조는 각 특성의 측정을 위하여 3반복 제조하였다.

절임시 무기염 첨가와 무우의 가열처리

무우의 절임시 무기염 첨가가 깍뚜기의 주요 품질에 어떠한 영향을 주는지 알기 위하여 15% 소금용액에 KCl, MgCl₂, CaCl₂를 0.05 M 되게 각각 넣고 일정크기로 절단한 무우를 40분간 절인다음 25℃에서 발효시켰다. 무우의 열처리는 15% 소금물에 40분간 절인 깍뚜기 무우를 수세한뒤 1kg씩 polyethylene bag에 넣고 1, 2, 3분간 microwave(전자렌지, 금성사 model ER 7020B)로 조사시켰다. 이들 깍뚜기는 위의 깍뚜기 제조방법에 따라 시간별로 발효시키면서 깍뚜기액의 pH와 산도를 측정하였으며 모든 측정치는 제조된 깍뚜기별로 3반복 실험의 평균치로 하였다.

무기 및 유기산염의 첨가

깍뚜기의 저장성 향상효과를 검토하기 위하여 발효시킨 깍뚜기(pH 4.4 내외)를 세 가지의 염혼합물을 첨가

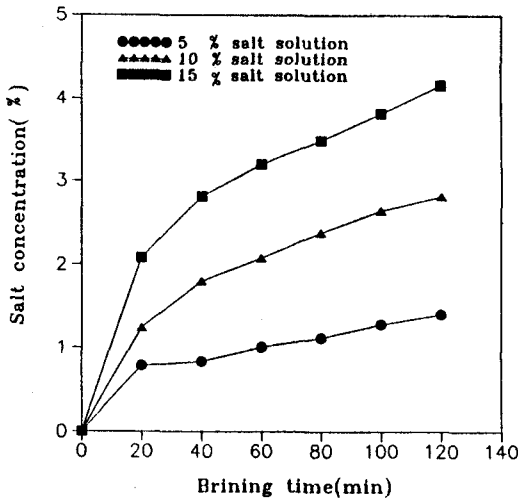


Fig. 1. Changes in salt concentration permeated into Chinese radish during brining in 5, 10 and 15% salt solution at 25°C.

하여 25℃에서 저장하면서 pH와 총산도를 측정하였다. 혼합염-I은 무우 무게의 0.001 M, NaNO₃, 0.001 M Ca EDTA, 0.005 M Sod. citrate 혼합물로 하고 혼합염-II는 0.01 M Na₂HPO₄, 0.01 M Na₃PO₄의 혼합물로 하였으며, 혼합염-III은 I과 II를 합한 것으로 하였다.

소금함량, pH, 총산도의 측정

절임과정중 무우의 소금함량의 측정은 Mohr 법으로 2% K₂CrO₄를 지시약으로 하여 0.02 N AgNO₃로 적정한 후 적정량(ml)을 소금농도로 환산하여 나타내었다. 발효중 깍뚜기액의 pH는 상온에서 pH meter(TOD, Japan)로 측정하였고 총산도는 AOAC 방법⁸⁾에 의하여 10 ml 깍뚜기 국물을 중화시키는데 소요된 0.1 N NaOH의 용량(ml)을 lactic acid 함량(%)으로 표시하였다. 이들의 결과는 제조된 깍뚜기를 2회 이상 측정하여 3반복 제조한 깍뚜기의 전체 평균값을 구하였다.

결과 및 고찰

무우의 소금농도 변화

깍뚜기 무우의 절임시 절임액의 소금농도가 무우 소금함량에 미치는 영향을 알기 위하여 25℃에서 절이는 시간에 따른 침투된 무우의 소금농도를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 절임액의 소금농도를 5, 10, 15%로 하였을 때 시간별 무우의 소금농도에는 현저한 차이가 있었으며 소금의 침투속도에도 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 또한 절임시간에 따른 소금의 침투 경향은 절임

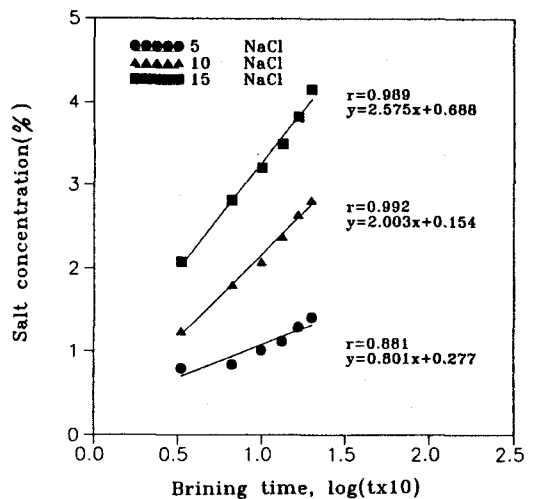


Fig. 2. Relationship between increase in salt concentration of Chinese radish and brining time at 25°C.

초기에 빠르게 증가하였다가 시간이 지나면서 완만한 변화를 나타내었다. 깍뚜기 담금시 초기의 소금침투 속도는 5, 10, 15%의 소금농도에서 각각 2.4, 3.7, 7% NaCl/hr이었으며 이 결과는 같은 조건에서의 절단된 배추 절입시와 거의 비슷하였고⁹⁾ 최 등⁷⁾의 오이지 결과보다는 약 10배 이상 빠른 것이었다. 오이지와의 큰 차이는 깍뚜기 무우와 껍질을 벗긴뒤 작은 크기로 절단하여 담그었기 때문에 오이 그대로 절입한 오이보다 소금의 침투가 용이하였으며 표면적이 상대적으로 크기 때문이라고 생각된다. 침투된 소금농도와 절입시간과의 관계는 절입시간에 대수값을 취하였을 때 Fig. 2와 같이 높은 상관관계를 갖는 직선관계가 있었다. 이 관계를 $y = a \log(t \times 10) + b$ 의 식으로 나타내면(y : 침투된 깍뚜기 무우의 소금농도 %, t : 절입시간, 분) 절입액의 소금농도별 시간에 따른 무우에 침투된 소금함량을 예측할 수 있다고 생각된다.

소금농도별 절입에서 10% 소금용액에서 120분간 절인 것과 15% 소금용액에서 40분간 절인 무우의 소금농도는 2.8%로 같은 값이었고, 15% 소금용액에서 40분간 절입을 한 것이 절입시간의 단축이나 관능적인 성질면에서 더 좋다고 생각되어 이 절입조건을 앞으로의 깍뚜기 제조에 사용하였다. 이러한 절입조건은 오이지 절입⁷⁾이나 배추 절입^{9,10)}과 같은 조건이었으며, 이¹⁰⁾는 배추절입시 높은 소금농도에서 단시간 절이는 것이 맛과 관계가 있는 함유물질, 유리당, 유리아미노산 등의 용출을 줄여줄 수 있다고 하였다.

절입액의 무기염 첨가

Fig. 3과 Fig. 4는 15% NaCl 절입액에 CaCl₂, MgCl₂, KCl을 낮은 농도로 첨가하여 40분간 절입된 25°C에서 발효시켰을 때 pH와 총산도의 변화를 소금물에만 절입된 대조구와 비교한 것이다. 본 실험에서 0.05 M의 낮은 농도로 염을 첨가한 것은 0.05 M 까지는 농도가 증가할수록 무우김치의 경도유지에 좋은 영향을 주나 그 이상의 농도에서는 효과가 거의 없었다는 육 등⁵⁾의 보고를 참조하여 농도를 선정한 것이다.

발효중 전반적인 pH의 변화(Fig. 3)는 깍뚜기가 숙성해감에 따라 처음 12시간은 천천히 감소하였으나 그후 36시간까지는 급격히 떨어져 pH 3.6 정도에 도달하였으며, 그 이상의 발효에서는 거의 pH 변화가 없었다. 이러한 발효중 깍뚜기액의 pH 감소는 여러 종류의 유기산의 생성에 기인되는 것으로, 유기산의 증가를 나타내는 총산도의 변화는 Fig. 4와 같다. 발효가 진행되면서 총산도의 증가경향은 발효초기 pH의 경우와 같이 약간 변하였으나 18시간 후부터 급격히 증가하여 발효말기인 36시간 이후에도 계속 증가하였다. 36시간 이후에 pH의 변화가 거의 없었음을 고려할 때 발효말기에서의 깍뚜기액은 생성된 유기산과 무기염 이온간에 완충작용이 있었기 때문이라고 사료된다. 이러한 경향은 이 등¹¹⁾과 정 등²⁾의 실험결과와 일치하는 경향이였다.

절입액에 무기염 첨가에 따른 pH 변화를 비교해 볼 때 KCl 첨가구는 대조구보다 pH가 약간 높게 나타나 발효가 약간 억제됨을 알 수 있었고 CaCl₂나 MgCl₂를

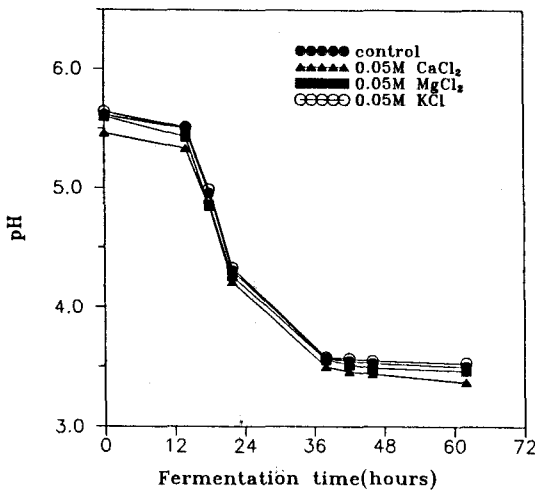


Fig. 3. Changes in pH of *Kakdugi* liquid during fermentation at 25°C as affected by addition of inorganic salts.

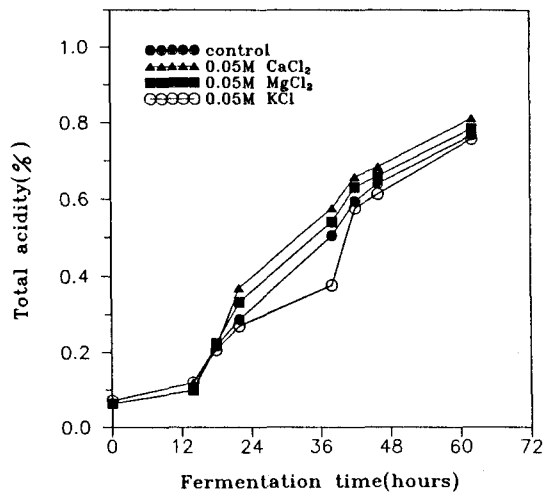


Fig. 4. Changes in total acidity of *Kakdugi* liquid during fermentation at 25°C as affected by addition of inorganic salts.

첨가한 것은 대조구보다 낮은 pH값을 나타내어 오히려 발효가 촉진됨을 보여주었다. 한편 산도에 미치는 영향은 Fig. 4와 같이 18시간 까지는 차이가 거의 나타나지 않았으나 24시간 후부터는 KCl의 처리구가 대조구보다 산도가 낮게 측정되어 산 생성속도가 지연됨이 완연하였다. 반면 CaCl₂, MgCl₂ 처리구는 대조구보다 산도의 값이 높게 측정되므로써 pH의 결과와 같이 이들 무기염의 첨가가 유기산 생성속도를 향상시킴이 재확인되었다. 이런 결과는 낮은 농도의 Ca나 Mg이온이 효소의

활성을 향상시켰거나 미생물의 번식에 필요한 미량원소로 작용했으리라 추측할 수 있었다.

Microwave 열처리의 영향

절인 무우에 순간 열처리가 깎뚜기 발효에 어떤 영향이 있는지 알고져 microwave로 3분까지 가열한 뒤 발효시킨 결과는 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다. 그 결과 pH의 변화(Fig. 5)는 3분 가열한 것이 대조구보다 pH가 서서히 감소하

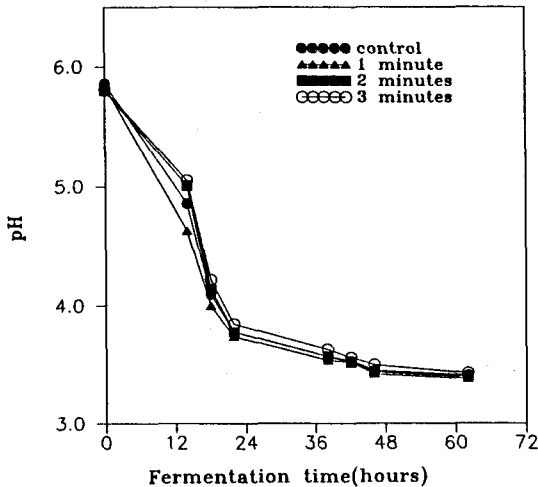


Fig. 5. Effect of microwave heat treatment on the changes in pH of *Kakdugi* liquid during fermentation at 25°C.

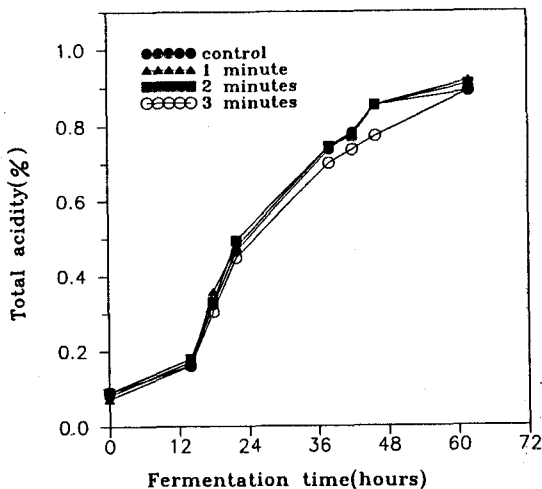


Fig. 6. Effect of microwave heat treatment on the changes in total acidity of *Kakdugi* liquid during fermentation at 25°C.

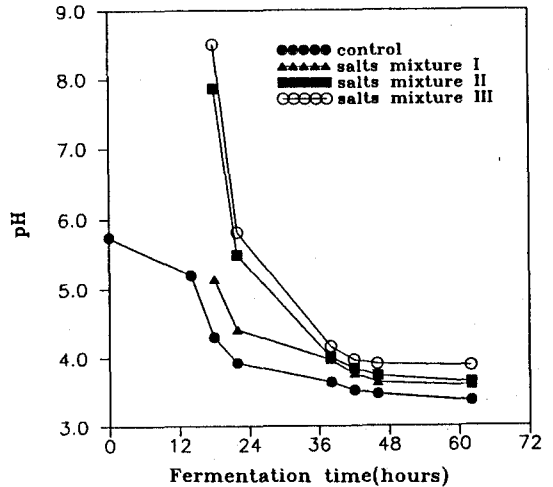


Fig. 7. Effect of addition of three different salts mixtures at approximate pH 4.4 on the changes in pH of *Kakdugi* liquid during fermentation at 25°C.

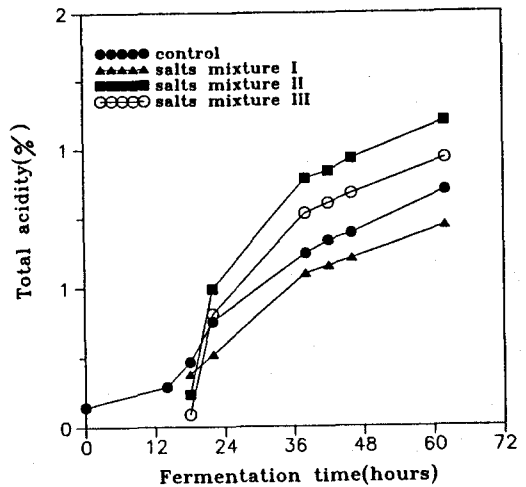


Fig. 8. Effect of addition of three different salts mixtures at approximate pH 4.4 on the changes in total acidity of *Kakdugi* liquid during fermentation at 25°C.

였으나 1분 또는 2분 가열한 깍뚜기는 대조구보다 약간 더 빠른 pH의 감소를 보여주었다. 따라서 3분 가열은 깍뚜기의 발효를 약간 억제시켜 주지만 1, 2분의 가열은 발효를 오히려 향상시켜줌이 뚜렷하였다. 이는 3분의 microwave 열처리가 열에 약한 미생물이나 효소를 어느정도 불활성시켰음을 의미하고 그 이하의 열처리는 깍뚜기 무우의 내부온도 높임에 불충분하여 이들을 오히려 활성화시켰을 가능성이 있었다고 하겠다.

또한 산의 생성속도에서도(Fig. 6) pH의 경우와 같이 microwave 3분 처리가 대조구 보다 낮은 산도증가의 경향을 보인 반면 microwave 1, 2분 처리구의 산도는 비교적 높은 경향을 나타내어 유기산의 생성이 지연됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 오이지를 3분간 microwave 열처리 하였을 때 발효가 오히려 촉진경향을 보였다는 최 등¹²⁾의 결과와는 상반되는 것으로 그 차이는 오이의 두께가 절단한 깍뚜기 무우보다 훨씬 두꺼워 microwave에 의한 온도 상승효과가 적었기 때문이라고 믿어진다. 그리하여 깍뚜기의 발효를 억제하고자 할 때에는 3분 이상의 microwave 열처리가 필요하다고 하겠다.

발효중 혼합염 첨가

적당히 익은 깍뚜기의 품질유지를 위하여 깍뚜기를 먼저 어느정도(pH 4.4 내외) 발효시킨뒤 3가지의 무기 또는 유기산염을 혼합 첨가하여 저장하면서 pH와 산도의 변화를 비교하였다. 이들 염의 종류와 첨가량은 구 등¹³⁾과 김 등¹⁴⁾의 연구발표된 내용을 참고하였다. 혼합염의 첨가는 깍뚜기를 25°C에서 어느정도 발효시킨뒤 계속 저장하면서 pH 및 산도의 변화 경향을 대조구와 비교하였다(Fig. 7과 8). 혼합염을 첨가한 즉시의 변화는 pH가 급상승하였고 총산도는 약간 감소함을 보여주었다. pH의 급상승은 첨가한 염들의 높은 pH가 영향을 준 것으로 믿어지며 총산도의 감소는 해리된 일부 무기염이 깍뚜기의 유기산을 중화시켰기 때문이라고 사료된다. 여기서 사용된 염들은 상당히 낮은 농도로 첨가되었으나 첨가할 때 전체 무우 무게에 대한 무게비율로 분말상태로써 첨가하였기 때문에 이들 염이 무우에 있는 약간의 소금과 용해되었을 때는 높은 농도가 되어 실제보다 pH는 높게 그리고 총산도는 낮게 측정되었다고 믿어진다.

다. 깍뚜기의 pH가 4.4에 이르렀을 때 혼합염-I을 첨가한 것은 5.1로, II는 7.9, III은 8.2로 상승된 값이 측정되어 각 혼합염의 pH가 다를 수 있었고 급속한 감소는 발효에 의한 유기산의 생성과 무우 조직액이 밖으로 나오면서 일어나는 희석 효과가 주원인이었다고 믿어진다.

혼합염 첨가후 25°C에서 발효가 계속 진행되면서 pH의 감소경향은 발효후 36시간부터 비슷하게 되었는데 가장 느리게 pH의 감소를 보인 깍뚜기는 혼합염-III을 첨가한 구이었고 그 다음은 II와 I의 순이었다. 따라서 깍뚜기의 과숙현상을 억제하려면 혼합염-III의 조성을 갖는 것이 I이나 II보다 효과적임이 밝혀졌다. 이러한 과숙억제 효과는 이들 혼합염이 유기산과 완충작용을 하여 pH의 변화를 제어시켜 주거나 이들 미생물의 발육 번식을 억제시켜주기 때문이라고 추측된다. 우리가 깍뚜기를 먹을 때 "너무시다"라고 느낄 수 있는 pH 4.0에 도달하는 시간은 pH 4.4에서의 저장이 시작된 때로부터 대조구는 4.2시간, 혼합염-I 첨가구는 16.8시간, II 첨가구는 22.8시간, III 첨가구는 27시간이었고, 혼합염-III의 경우 대조구에 비하여 약 6배의 저장기간의 향상효과가 있었다.

Fig. 8은 이들 혼합염-I, II, III을 첨가하였을 때의 산도변화로써 산도의 증가양상은 pH와는 달리 혼합염 I만 첨가한 것이 안한 대조구보다 낮은 변화곡선을 보였고 II와 III은 현저히 높게 측정되었다. 더욱이 pH의 감소가 완만하였던 발효 36시간 후에도 계속 증가하여 Fig. 5와 6의 경우와 같이 깍뚜기액에 존재하는 무기염과 계속 생성된 유기산간에 완충작용이 있어 pH의 변화가 거의 없었던 것으로 믿어진다. 조 등¹⁵⁾은 김치의 산패방지를 위하여 인산염을 주성분으로 한 완충액의 사용의 효과를 제시한 바 있고 Sofos 등¹⁶⁾과 Tompkin 등¹⁷⁾은 인산염 항균효과에 대하여 발표한 바 있어 본 연구의 결과는 완충효과와 항균효과에 의한 것이라고 믿어지며 그 중 혼합염-II와 III이 I보다 더 효과적임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1987년 한국과학재단 연구비에 의하여 이루어진 결과의 일부로써 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 지옥화 : 충남대 석사학위 논문(1987)
2. 정귀화, 이혜수 : 한국식품과학회지, 2 : 68(1986)
3. 박상현 : 중앙대학교 석사학위 논문(1986)
4. 김순동, 윤수홍, 강명수, 박남숙 : 한국식품과학회지, 15 : 34(1986)
5. 육 철, 장 금, 박관화, 안승요 : 한국식품과학회지, 17 : 447(1985)

6. 김수현, 오혜숙, 윤 선 : 한국식품과학회지, 2 : 12 (1986)

7. 최희숙, 김종근, 김상순, 김우정 : 한국식품과학회지, 21 : 838(1989)

8. AOAC : 22.058(1984)

9. 구경형, 강근옥, 김우정 : 한국식품과학회지, 20 : 476 (1988)

10. 이혜수 : 대한 가정학회지, 10 : 35(1972)

11. 이양희, 양익환 : 한국농화학회지, 13 : 207(1970)

12. 최희숙, 김종근, 김우정 : 한국식품과학회지, 21 : 845

13. 구경형, 강근옥, 장영상, 김우정 : 한국식품과학회지, 23 : 123(1991)

14. 김우정, 강근옥, 경규항, 신재익 : 한국식품과학회지, 23 : 188(1991)

15. 조인식, 이석연 : 특허공보 제 163호(1968)

16. Sofos, J. N. and Busta, F. F. : Food Tech., 34 : 244 (1980)

17. Tompkin, R. B. : J. Food Safty, 6 : 13(1984)

Effect of microwave heating and salts addition on pH and acidity of *Kakdugi* during fermentation

Jung-Won Yun, Jong-Koon Kim*, Jung-Kun Lee and Woo-Jung Kim(Department of Food Science and Technology, *Department of Home Economics, King Sejong University, Seoul 133-747, Korea)

Abstract : Addition of salts or their mixtures and microwave heating were studies for their effects on *Kakdugi* fermentation. The *Kakdugi*, a Korean fermented chinese radish, were prepared by salting in 15% NaCl solution and fermented at 25°C. From the results, a first order reaction relationship was found between salt permeated into the radish and time during brining in 5~10% NaCl solution. Addition of 0.05M KCl into 15% NaCl brining solution or microwave heating of salted radish for 3 minutes showed a little decreasing effect on *Kakdugi* fermentation rate while heating for 1 or 2 minutes resulted a rather increase. When three different salt mixtures in the concentration range of 0.001~0.01 M were added into half fermented *Kakdugi*(appr. pH 4.4), the fermentation was greatly controlled based on pH change. Among the salt mixtures, mixture III(Na₂HPO₄, Na₂PO₄, NaNO₂, Ca EDTA, Sod. citrate) showed a most significant effect where the time required to reach pH 4.0 after addition was extended by more than 6 folds when it was compared to the control method.